

**PRODUCTION OF DIGLYME SOLUBLE SILOXANE-IMIDE COPOLYMER**

**Patent number:** JP61118425  
**Publication date:** 1986-06-05  
**Inventor:** BIBIAN BURIONESU BARENTEI  
**Applicant:** GEN ELECTRIC  
**Classification:**  
- **international:** C08G73/10; C08G77/42; C08L79/08  
- **european:**  
**Application number:** JP19850231490 19851018  
**Priority number(s):** US19840663003 19841019

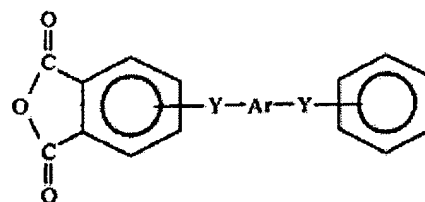
Also published

 US4701511

Abstract not available for JP61118425

Abstract of correspondent: **US4701511**

There is provided a process for making diglyme soluble siloxane-imide copolymers consisting essentially of (a) heating a mixture of diglyme, azeotropic solvent, organic diamine and bis-aminoalkyl-terminated polydiorganosiloxane to reflux and (b) adding to the refluxing mixture of (a) an organic dianhydride of the formula where Ar is an aromatic or aromatic containing group and Y is oxygen or sulfur. Block copolymers are obtained if the bis-aminoalkyl-terminated polydiorganosiloxane is not added to the reaction mass until after the reaction of the organic diamine and organic dianhydride has been completed.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-118425

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月5日

C 08 G 73/10

1 0 1

2102-4J

C 08 L 79/08

2102-4J

// C 08 G 77/42

7016-4J

審査請求 未請求 発明の数 8 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ジグライム可溶性シロキサン-イミド共重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭60-231490

⑰ 出 願 昭60(1985)10月18日

優先権主張 ⑱ 1984年10月19日 ⑲ 米国(US) ⑳ 663003

㉑ 発 明 者 ビビアン・ブリオネ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、ロー  
ス・バレンティ センデール・ロード、2631番

㉒ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリ アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ  
ック・カンパニイ イ、リバーロード、1番

㉓ 代 理 人 弁理士 生沼 徳二

明 細 書

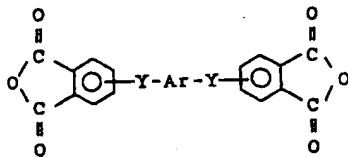
1. 発明の名称

ジグライム可溶性シロキサン-イミド共重  
合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. (a) ジグライム、共沸溶剤、有機ジアミンお  
よびビス-アルキルアミノ終端ポリオルガノシ  
ロキサンの混合物を加熱還流し、

(b) 工程(a)の還流している混合物に次式：



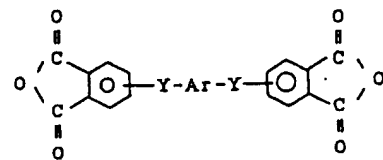
(式中の Ar は芳香族基または芳香族含有基であ  
り、Y は酸素または硫黄である) の有機二無水物  
を加える

工程よりなるシロキサン-イミドランダム共重合  
体の製造方法。

2. (a) ジグライム、共沸溶剤および有機ジアミ

ンの混合物を加熱還流し、

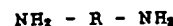
(b) 工程(a)の還流している混合物に、有機ジ  
アミンとの反応に必要なモル量より過剰な量の次  
式：



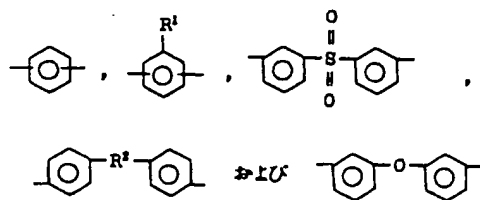
(式中の Ar は芳香族基または芳香族含有基であ  
り、Y は酸素または硫黄である) の有機二無水物  
を加え、

(c) 工程(b)の還流している混合物に、未反応  
の有機二無水物にほぼ等しい当量のビス-アミノ  
アルキル終端ポリオルガノシロキサンを加える  
工程よりなるシロキサン-イミドブロック共重合  
体の製造方法。

3. 有機ジアミンが次式：



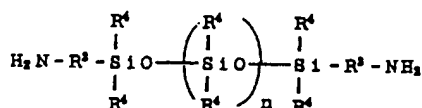
を有し、式中の R が下記：



(式中の  $R^1$  は 1 - 9 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R^2$  は 1 - 4 個の炭素原子を有するアルキレン基である) の群から選ばれる基である特許請求の範囲第 1 または 2 項記載の方法。

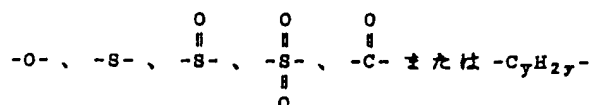
4.  $R^1$  がメチルで、 $R^2$  がメチレンである特許請求の範囲第 1 または 2 項記載の方法。

5. ビス-アミノアルキル終端ポリジオルガノシロキサンが次式：



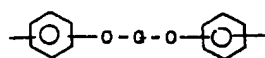
を有し、式中の  $R^3$  はそれぞれ独立に選ばれる二価の置換または非置換ヒドロカルビレン基であり、 $R^4$  はそれぞれ独立に選ばれる一価の置換または非

置換の基であり、式中の  $m$  が 0 または 1 で、 $E$  が

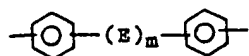


であり、 $y$  が 1 - 8 の整数である特許請求の範囲第 8 項記載の方法。

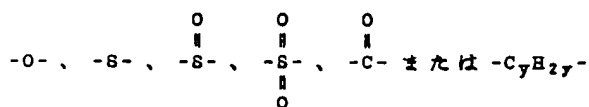
10.  $Ar$  が次式：



の二価の残基であり、式中の  $G$  がフエニレンまたは次式：



の基であり、式中の  $E$  が



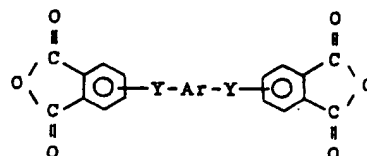
であり、 $y$  が 1 - 8 の整数である特許請求の範囲第 8 項記載の方法。

置換ヒドロカルビル基であり、 $n$  は 0 または正の整数である特許請求の範囲第 3 項記載の方法。

6.  $R^3$  が 1 - 5 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $R^4$  がメチルであり、 $n$  が 0 - 100 の数である特許請求の範囲第 5 項記載の方法。

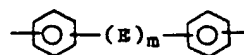
7. 共沸溶剤がキシレンである特許請求の範囲第 5 項記載の方法。

8. 有機二無水物が次式：

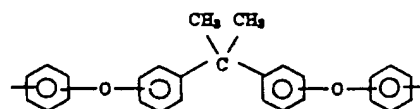


を有し、式中の  $Ar$  が芳香族基または芳香族含有基であり、 $Y$  が酸素または硫黄である特許請求の範囲第 7 項記載の方法。

9.  $Ar$  が二価のベンゼンまたはナフタレン核または次式：



11.  $Ar$  が次式：



の基である特許請求の範囲第 8 項記載の方法。

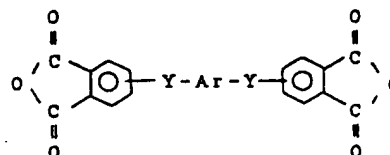
12. さらに共沸蒸留により水を収集する工程を含む特許請求の範囲第 1 または 2 項記載の方法。

13. 遠流温度が約 150℃ である特許請求の範囲第 1 または 2 項記載の方法。

14. 特許請求の範囲第 1 項記載の方法で製造したシロキサン-イミド共重合体組成物。

15. 特許請求の範囲第 2 項記載の方法で製造したシロキサン-イミド共重合体組成物。

16. (a) ジグライム、共沸溶剤および次式：



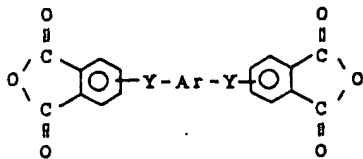
(式中の  $Ar$  は芳香族基または芳香族含有基であ

り、Yは酸素または硫黄である)の有機二無水物の混合物を加熱還流し、

(b) 工程(a)の還流している混合物に有機ジアミンとビス-アミノアルキル末端ポリジオルガノシロキサンの混合物を加える

工程よりなるシロキサン-イミドランダム共重合体の製造方法。

17. (a) ジグリタイム、共沸溶剤および次式：

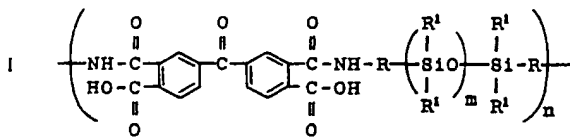


(式中のArは芳香族基または芳香族含有基であり、Yは酸素または硫黄である)の有機二無水物の混合物を加熱還流し、

(b) 工程(a)の還流している混合物に有機ジアミンまたはビス-アミノアルキル末端ポリジオルガノシロキサンのいずれかを加え、そして

(c) 工程(b)の還流している混合物に有機ジ

成する。



ここでRは二価の炭化水素基であり、R'は一価の炭化水素基であり、mは2以上の整数で、nは11以上の整数である。このようなポリアミド酸は高極性溶剤、例えばN-メチルピロリドンに可溶で、最終使用者にこの形態で供給される。

シロキサン重合体の形成は、典型的には最終使用者が基体にポリアミド酸の被覆を施した後、約150℃-約400℃の温度に加熱することにより溶剤を除去するとともに環化を促し、例えば次式を有するシロキサン-イミド共重合体を形成してなされる。

アミンおよびビス-アミノアルキル末端ポリジオルガノシロキサンのうち工程(b)で加えなかつた方を加える

工程よりなるシロキサン-イミドブロック共重合体の製造方法。

18. 特許請求の範囲第16項記載の方法で製造したシロキサン-イミド共重合体組成物。

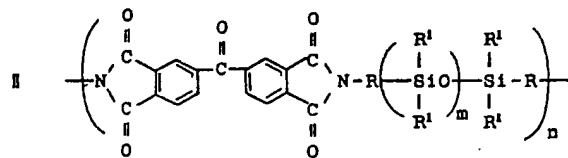
19. 特許請求の範囲第17項記載の方法で製造したシロキサン-イミド共重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

本発明はシロキサン-イミド共重合体をその場で製造する方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、最初にポリアミド酸重合体を形成する必要なしに、完全にイミド化されたシロキサン-イミド共重合体を直接製造する方法に関する。

当業界で周知の通りに、シロキサン-イミド共重合体を製造するには、例えばジアミノシロキサンと二無水物、例えばベンゾフェノン二無水物とを反応させて、次式を有するポリアミド酸を生



これらのポリイミド類は、半導体その他の電子装置用の保護コーティングとして有用であるが、普通の有機酸のほとんどすべてに不溶であるという欠点をもっている。ポリアミド酸を150℃-400℃の温度に加熱する必要があるこれらの方法のもう一つの欠点は、ほとんどの半導体装置が、装置自体に悪影響を与えることなく、このような極端な温度に加熱できないことである。さらに、当業者であれば理解できるように、アミド酸は加水分解してカルボン酸基を形成し、これによつて当然ながら、最終使用者がその生成物を使用しようとするときに、完全なイミド化がさまたげられる。従つて、アミド酸の形態ではなく、イミドの形態で適用することのできるポリイミドを提供するのが望ましい。

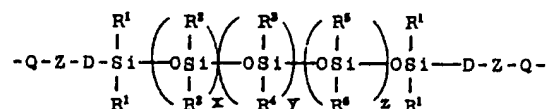
ホルブ (Holub) の米国特許第 3 3 2 5 4 5 0 号に、上記式Ⅱのポリイミド-シロキサン、ならびにジアミノシロキサンと有機二無水物とを反応させてポリアミド酸を形成し、その後ポリアミド酸を加熱してイミド化を行うことによるこれらポリイミド-シロキサンの製造が開示されている。ホルブの教示が種々の態様で米国特許第 3 3 9 2 1 4 4 号、第 3 4 3 5 0 0 2 号、第 3 5 5 3 2 8 2 号、第 3 5 5 8 7 4 1 号、第 3 6 6 3 7 2 8 号および第 3 7 4 0 3 0 5 号に見られる。

バーガー (Berger) の米国特許第 4 0 1 1 2 7 9 号に開示されたポリイミド-ポリジオルガノシロキサン・ブロック共重合体の製造方法では、有機溶剤および有効量の有機酸触媒の存在下で有機二無水物と有機ジアミンとの（前者対後者の比が 1 より大の）逐流混合物から水を共沸除去し、混合物を放冷し、先の工程での有機二無水物の過剰分にほぼ等しい当量のアミノアルキル終端ポリジオルガノシロキサンを加え、得られた混合物を、ポリイミド-ポリジオルガノシロキサンのブロッ

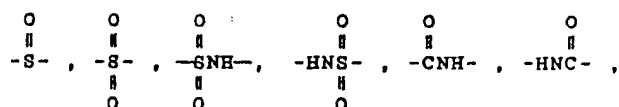
ク共重合を行うのに十分な時間、撹拌する。

バーガーの米国特許第 4 0 3 0 9 4 8 号に開示されているポリイミド共重合体は、テトラカルボン酸二無水物、有機ジアミンおよびジ（アミノアルキル）ポリシロキサンの反応生成物であり、ここでジ（アミノアルキル）ポリシロキサンが重合体の全アミン必要量の 18 - 45 モル% を占める。

バーガーの米国特許第 4 3 9 5 5 2 7 号には、次式：



（式中の Q は置換または非置換芳香族基であり、Z は -O- , -S- ,



$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$  or  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{C}- \end{array}$  ; D は置換または非置換ヒドロカルビレンであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に置換または非置換ヒドロカルビル基であり、x、y および z はそれぞれ独立に 0 - 100 の値を有する）のシロキサンを含有するポリイミドが優れた溶解性と接着性を示すことが開示されている。一般にこのようなポリイミド類は、塩素化炭化水素剤、例えばジクロロベンゼンおよびトリクロロベンゼンに可溶であるとともに、極性溶剤、例えば N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラメチルクレア、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ブチラクトンおよび N-アセチル-2-ピロリドンにも可溶であると言われている。バーガーはさらに、ジエーテル含有無水物を出発原料の 1 つとして使用すると、得られるポリイミドが前述した塩素化

炭化水素溶剤および極性溶剤に可溶なだけでなく、このポリイミドがシロキサン単位を含有する場合には、そのポリイミドがエチレングリコールおよび縮合ポリエチレングリコールのモノアルキルおよび/またはジアルキルエーテルおよび/または 5 員以上の環を含有する環状エーテルから誘導された溶剤、例えばジグリムに可溶であることを教示している。ここでジグリム (diglyme) とはジグリコールメチルエーテル (diglycol methyl ether)、さらに詳しくはジエチレングリコールジメチルエーテルの略称である。しかし、バーガーは、ポリイミドのジグリムへの溶解性が限られたものであることを明示している。バーガーの特許では、ジグリム可溶性のイミド-シロキサン重合体を得たい場合には、特別な、従つてどちらかと云えば高価な単量体を使用する必要があることが、当業者には理解できるであろう。

#### 発明の開示

本発明の目的は、ポリイミド-ポリシロキサン共重合体をジグリム中でその場で形成する方

法を提供することにある。

本発明の別の目的は、高極性溶剤を用いる必要をなくした、シロキサン-イミド共重合体製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、消費者が組成物を使用するときだけイミド化を行うために加熱されるポリアミド酸を製造する必要をなくすることにある。

本発明のさらに他の目的は、ジグライム可溶性ポリイミドの製造に触媒を用いる必要をなくすることにある。

本発明によれば、

(a) ジグライム、共沸溶剤、有機ジアミンおよびビス-アミノアルキル終端ポリシオルガノシロキサンの混合物を、イミド化を行うのに適当な還流温度に加熱し、次いで

(b) 工程(a)の還流している混合物に次式：

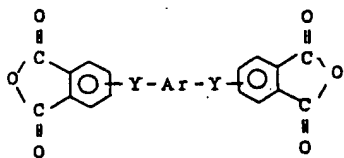
も提供する。

#### 具体的説明

本発明の第1の観点によれば、

(a) ジグライム、共沸溶剤、有機ジアミンおよびビス-アミノアルキル終端ポリシオルガノシロキサンの混合物をイミド化を行うのに適当な温度に加熱し、

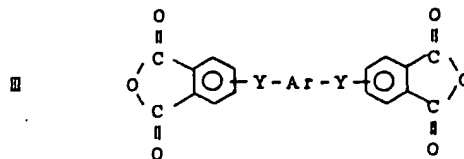
(b) 工程(a)の還流している混合物に次式：



(式中の Ar は芳香族基または芳香族含有基であり、Y は酸素または硫黄である) の有機二無水物を加える

工程よりなるシロキサン-イミドランダム共重合体(本明細書ではポリイミド-ポリシロキサン共重合体などとも称する)の製造方法が提供される。

本発明の第2の観点によれば、



(式中の Ar は芳香族基または芳香族含有基であり、Y は酸素または硫黄である) の有機二無水物を加える

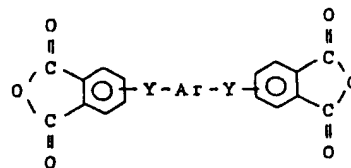
工程よりなる方法により、シロキサン-イミドランダム共重合体を製造する。

本発明によれば、ブロック共重合体も製造することができ、その場合には工程(a)の混合物からビス-アミノアルキル終端ポリシオルガノシロキサンを取り除いておき、これをその後工程(c)として有機ジアミンと有機二無水物との反応が完了した後に加える。このビス-アミノアルキル終端ポリシオルガノシロキサンは、有機ジアミンを消費するのに必要な量より過剰に加えられた分の有機二無水物と反応する。

本発明は新しいシロキサン-イミド共重合体

(a) ジグライム、共沸溶剤および有機ジアミンの混合物をイミド化を行うのに適当な温度に加熱し、

(b) 工程(a)の加熱混合物に、有機ジアミンとの反応に必要なモル量より過剰な量の次式：



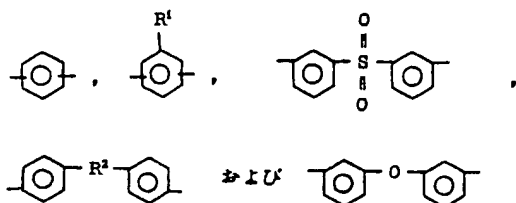
(式中の Ar は芳香族基または芳香族含有基であり、Y は酸素または硫黄である) の有機二無水物を加え、

(c) 工程(b)の加熱混合物に、未反応の有機二無水物にほぼ等しい当量のビス-アミノアルキル終端ポリシオルガノシロキサンを加える工程よりなるシロキサン-イミドブロック共重合体の製造方法が提供される。

本発明の実施にあたって使用できる有機ジアミンは、次式に包含される

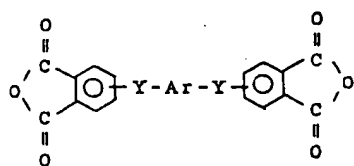
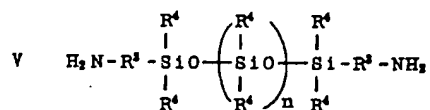


ここで R は



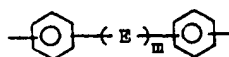
よりなる群から選ばれる基である。R<sup>1</sup>は1-9個の炭素原子、好ましくは1-3個の炭素原子を有するアルキル基で、もつとも好ましくはメチルであり、R<sup>2</sup>は1-4個の炭素原子、好ましくは1-2個の炭素原子を有するアルキレン基で、もつとも好ましくはメチレンである。

本発明の方法に用い得るビス-アミノアルキル終端ポリジオルガノポリシロキサンは、次式に包含される。

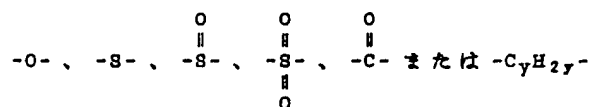


ここで Ar は芳香族基または芳香族含有基であり、Yは酸素または硫黄である。もつとも好ましくは Y が酸素である。

上式の Ar は二価のベンゼンまたはナフタレン核または次式の二価の基となり得る。



ここで m は0または1であり、E は



であり、y は1-8の整数である。

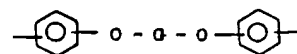
さらに好ましい実施態様では、式Ⅲ中の Ar がジエーテル結合を含有して最終生成物のジグライムへの溶解度を高める。つまり、この好適例で

ここで R<sup>1</sup> は二価の置換または非置換ヒドロカルビレン基で、好ましくは約20個までの炭素原子を有する直鎖または枝分れアルキレン基で、もつとも好ましくは1-5個の炭素原子を有するアルキレン基である。R<sup>2</sup> は一価の置換または非置換炭化水素基から独立に選ばれ、好ましくは低級アルキル基、フェニル基、ビニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基またはこれらの混合物であり、もつとも好ましくはメチルである。n は0に等しいか正の整数で、好ましくは0-100で、もつとも好ましくは5-25の整数である。

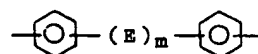
本発明の実施にあつて使用できる共沸溶剤は、イミド化中に形成される水を除去するのに適当であれば、どのような溶剤でもよい。キシレンがこの目的に特に有効であることを確かめたが、当業者であれば、いたずらに実験を重ねることなく他の適当な共沸溶剤を決めることができる。

本発明の実施にあつて使用できる有機二無水物は次式に包含される。

は、式Ⅲ中の Ar が次式の二価の残基である。

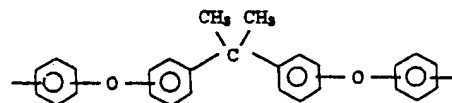


ここで O はフェニレンまたは次式：



(式中の E および m は前記定義の通り) の基である。

式Ⅲ中の Ar 基は次式のもの特に好ましい。



適当な Ar 基および対応する二無水物のもつと完全なリストが米国特許第4,395,527号に見られる。しかし、有機二無水物としては芳香族ビス(エーテル無水物)が好ましく、ビスフェノール A - 二無水物が特に好ましい。

勿論当業者であれば、上述した反応物質の任意のものまたはすべての混合物を本発明の実施にあつて使用できることが理解できるであろう。

本発明の実施にあつては、ポリジオルガノシロキサン-ポリイミドランダム共重合体を製造するには、単にジグライム、共沸溶剤、有機ジアミンおよびビス-アルキルアミノ終端ポリジオルガノシロキサンを反応容器に入れ、しかる後混合物を加熱還流する。還流温度に達したら、有機二無水物を少しづつ短時間で加える。アミンと無水物の縮合が生じるとまもなく（例えば、ほとんど同時に）イミド化が起り、これによりアミド酸重合体分子の存在をほとんどなくす。二無水物を全量添加し終り、理論量の水を蒸めたら、反応は完了である。

本発明に従つてブロック共重合体を製造するには、ジグライム、共沸溶剤および有機ジアミンを反応容器に入れ、しかる後混合物を加熱還流する。次に有機二無水物と有機ジアミンとの反応を行うことによりポリイミドブレポリマーを形成する。このとき、有機二無水物を過剰量使用し、また有機二無水物は前述した通りの有機二無水物の2種以上の混合物の形態とすることができる。反

同様にブロック共重合体を製造することができ、この場合にはジグライム、共沸溶剤および有機二無水物の混合物を加熱還流する。その後、まず有機ジアミンを反応混合物に加え、有機二無水物と有機ジアミンの反応が完了したら、ビス-アミノアルキル終端ポリジオルガノシロキサンを加えて過剰分の、つまり残っている有機二無水物と反応させる。勿論、ジアミンの添加順序を逆にすることが可能であるが、有機ジアミンを最初に加えるのが好ましい。

場合によつては、ジグライム可溶性生成物を得るために反応原料の比を調節することが必要になるが、このような調節は、特に実験室規模の反応が迅速に進むことを考慮すれば、いたずらに実験を重ねることなく簡単に行うことができる。

当業者が本発明を一層よく実施できるように、以下に実施例を限定としてではなく例示として示す。特記しない限り「部」はすべて重量基準である。

#### 実施例 1

応をジグライム/共沸溶剤混合物中で還流条件下で行い、こうして二無水物の添加後短時間内にイミド化を行う。反応から生じる水は共沸蒸留の結果として除去される。共沸蒸留により理論（例えば化学量論的）量の水を回収したところで反応は完了である。

ポリイミドブレポリマー反応が終了したら、アミノアルキル終端ポリジオルガノシロキサンを、ポリイミドブレポリマーを形成するために加えた有機二無水物の過剰分の化学量論的当量にほぼ等しい量加える。本発明に従つて製造したシロキサン-イミド共重合体は、マイクロ電子用途に特に有用である。

あるいはまた、本発明に従つてシロキサン-イミドランダム共重合体を製造するには、ジグライム、共沸溶剤および有機二無水物の混合物を加熱還流する。還流温度に達したら、有機ジアミンとビス-アミノアルキル終端ポリジオルガノシロキサンの混合物を少しづつ適当な時間にわたつて加える。

24.8 g (0.020 モル) の 2,4-ジアミノトルエンと 7.22 g (0.010 モル) の平均 8.4 の  $(CH_3)_2SiO$  単位を有するビス-アミノプロピル終端ポリジメチルシロキサンを、50 g のジグライムと 50 g のキシレンを入れたフラスコに加えた。混合物をかきまぜながら加熱し、キシレン-水共沸混合物がディーンスターク (Dean Stark) トラップに沸とう上昇し始めるまで加熱する。15.6 g (0.030 モル) のビスフェノール A 二無水物を少しづつ 23 分間にわたつて加えた。その後加熱を 27 分間続けて 1.2 ml の水を捕集した。得られたランダム共重合体を 100 - 110 °C のテフロン (Teflon<sup>®</sup>) ダイ上に流延して溶剤を蒸発させた。シロキサン-イミド共重合体を破断点引張強さおよび伸びについて試験した。引張強さが 5740 psi、伸びが 11% であつた。

#### 実施例 2

有機ジアミンとビス-アミノアルキル終端ポリジオルガノシロキサンとの適当な比を決定する一助として、種々の比のジアミンをビスフェノール

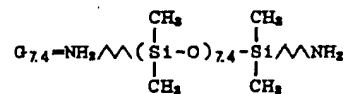
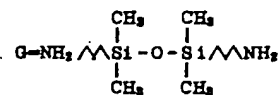
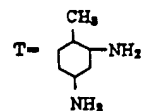
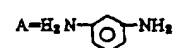
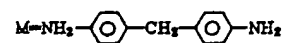


ル A 二無水物と組合せて用いることにより、一連の実験を行つた。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

サンプル	アミン組成	Me <sub>2</sub> SiO %	ジグライム溶解性
1	. 67M. 33G	13. 1	熱ジグライムに不溶、 冷ジグライムに可溶
2	. 5M. 5G	10. 0	可 溶
3	. 67A. 33G	7. 3	不 溶
4	. 5A. 5G	10. 6	可 溶
5	. 67A. 33G <sub>7.4</sub>	24. 9	不 溶
6	. 60A. 40G <sub>7.4</sub>	28. 5	可 溶
7	. 5A. 5G <sub>7.4</sub>	33. 0	可 溶
8	. 67T. 33G	7. 2	可 溶
9	. 67T. 33G <sub>7.4</sub>	24. 6	可 溶

記号の説明：



特許出願人ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
代理人 (7630) 生 沼 徳 二